

Luminescence Properties of Europium-doped NaSr(PO₃)₃ Phosphor

Changyong Yoon,¹ Cheolwoo Park^{2,*}

¹Department of Nuclear Medicine, Dongnam Institute of Radiological & Medical Sciences Cancer center

²Department of Radiological Technology, Dong-Eui Institute of Technology

Received: June 05, 2019. Revised: August 26, 2019. Accepted: August 31, 2019

ABSTRACT

Phosphor with phosphorus doped with rare earth ions was investigated by searching Sr and Eu phosphors suitable for substitution of Eu ions with similar ionic radius to polyphosphate host. The NaSr(PO₃)₃ phosphor was synthesized by the solid state method and the NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺ phosphor was prepared by the carbon thermal reduction method. Both of the phosphors were identified by X - ray diffraction. The excitation and emission spectra of NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ increased fluorescence intensity and intensity quenching with increasing Eu³⁺ concentration. The higher the Eu³⁺ concentration in the emission spectrum, the higher the local symmetry of Eu³⁺ environment. The mechanism of concentration quenching, in which fluorescence decreases due to the energy transfer between Eu²⁺ ions with the closest critical distance between Eu²⁺ ions with increasing Eu²⁺ ion concentration, was confirmed in the emission spectrum of NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺ concentration. It is possible to change the fluorescent region through the post-processing of single rare earth ion added phosphors, and it is possible to change the fluorescence by applying the energy transfer and concentration quenching mechanism according to the local symmetry of Eu³⁺ will be used for high phosphor development.

Keyword: Luminescence, X-ray diffraction, NaSr(PO₃)₃, Europium

I. INTRODUCTION

형광체는 방사선 검출기와 방사선 영상장치 등 다양한 분야에 활용되어 진다. 또한 인간에게 다양한 정보를 전달하는 시각 매체인 디스플레이 장치에 사용되며 최근 기술적 및 시장성 측면에서 큰 성장을 보였다. 이러한 방사선 검출기 및 디스플레이 장치에 실제로 빛을 발광하는 성분인 형광체 분말의 제조와 특성 및 형광 효율에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다.

폴리 인산염은 환경 안전성, 높은 발광 효율 및 비교적 낮은 생산비용의 뛰어난 장점을 보여준다. 따라서 이러한 폴리 인산염은 다양한 디스플레이의 형광체로서 적합하며 LED(light emitting diode) 산업에서의 형광체로서의 후보 물질로 잠재력을

보여준다. 특히, 경질 구조를 갖는 폴리 인산염 모체에서 PO₄³⁻ 사면체는 음이온으로 인해 132 ~ 186 nm 영역에서 효율적인 흡수가 가능하다.^[1-2] 이러한 흡수과장은 형광체 내에 첨가되는 희토류 이온의 형광 특성 응용에 적합하여 효율성이 높은 LED용 백색 형광체 개발에 좋은 모체 결정으로 사용된다.^[3-4] 희토류 이온이 첨가된 알칼리 토금속 형광체들이 형광 효율이 높고 우수한 재료로 알려지면서 다양한 디스플레이 장치를 개발하기 위해 연구되고 있다. 또한 본 연구에 사용된 Sr²⁺ 이온은 이온 반경의 유사성으로 인해 Eu²⁺ 치환에 적합한 형광체이다.^[5-6]

희토류 이온들은 덜 채워진 4f 궤도에 있는 전자들을 주변 환경으로부터 차폐 시켜주는(shielding) 채워진 5s₂와 5p₆ 궤도에 둘러싸여 있는 것이 특징이다. 이 특징은 형광체 내부에서 활성제가 느끼는

* Corresponding Author: Cheolwoo Park

E-mail:cwpark@dit.ac.kr,

Tel: +82-10-9889-5477

국소 대칭성과 활성제의 농도 증가에 의한 소광(quenching)에 영향을 준다. 이러한 영향은 희토류 이온이 첨가된 형광체의 발광 매커니즘과 형광체 개발을 위한 중요한 연구대상이다.^[7-9] 본 연구에서는 형광체 및 레이저 발생 물질로서 훌륭한 광학 특성을 가진 NaSr(PO₃)₃ 형광체에 희토류 이온인 Eu³⁺와 Eu²⁺ 이온을 첨가하여 후처리(Post-processing)를 통해 동시에 두 형광체를 합성하고 희토류 이온의 농도 변화에 따른 형광 특성을 연구하였다.

II. MATERIAL AND METHOD

1. 형광체 합성

Eu 이온이 첨가된 NaSr(PO₃)₃ 형광체를 합성하기 위해 고상법을 사용하였다. 형광체의 시작물질로 Na₂CO₃(Sigma-Aldrich 99.99 %), NH₄H₂PO₄ (Sigma-Aldrich 99.99 %), SrCO₃(Sigma-Aldrich 99.9 %), Eu₂O₃(Sigma-Aldrich 99.99 %)를 사용하였다. Eu³⁺ 이온의 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20, 30 mol% 첨가하여 형광체를 합성하였다. 고체 상태 반응에서 단계적 혼합 및 가열은 형광체의 순수한 상 형성에 도움이 된다. 전기로의 가열 조건은 300 °C로 5 시간, 600 °C로 10 시간 하소 후 각각 분쇄 혼합 과정을 거쳐 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체를 완성하였다. Eu²⁺ 이온이 첨가된 NaSr(PO₃)₃ 형광체를 합성하기 위해 탄소열환원법을 이용하였다. 탄소열환원법에서 형광체의 결정성은 합성온도보다 높은 온도와 긴 가열 시간으로 개선 될 수 있다.^[10-11] 합성온도를 700 °C로 증가하여 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺와 탄소분말을 충분히 채운 전기로에서 24 시간 유지하여 형광체를 합성하였다.

2. X선 회절 측정(XRD)

합성된 형광체의 결정상을 확인하기 위해 X선 회절 측정 XRD(X-ray diffraction)를 통해 합성된 시료의 구조를 분석 하였다. 실험장비는 Philips(Netheland), X'Pert-MPD System 을 사용하였으며 X선은 파장 1.5405 Å의 Cu-Kα 선으로 니켈 필터를 통과하여 시료에 조사하였다. 측정범위는 10 ~ 70°(2θ)이고, 2 Theta 방식으로 측정하였다.

3. 여기 방출 스펙트럼 및 레이저 분광 측정

합성된 형광체의 형광 스펙트럼은 제논 아크(Xe-arc)램프를 여기 광원으로 한 PTI(Photon technology international - U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 여기 스펙트럼은 형광체가 방출하는 가장 강한 방출 형광을 관찰하면서 여기 파장을 연속적으로 측정하였다. 방출스펙트럼은 여기 파장을 고정시키고 형광체에 입사시킨 후 형광체에서 분광기의 회절격자를 변화시켜 방출 파장의 형광 강도를 측정하였다. 레이저 분광학 실험장치를 사용하여 레이저 분광 및 수명시간 측정하였다. Nd-YAG (Spectron Laser Systems, model:SL 800) 레이저의 266 nm와 355 nm를 입사시켜 3 개의 반사거울 프리즘을 거쳐 cryostat(JANIS CCS-100) 내부에 고정된 시료에 조사하였다. 시료에서 나오는 방출 형광은 볼록 렌즈를 사용하여 집광하였고 단색기의 입력 슬릿을 통하여 분산되었다. 분산된 형광은 광전자증배관 PMT(photomultiplier tube)를 통하여 전기신호로 증폭되어 오실로스코프(Tektronix DPO3054)를 사용하여 데이터를 수집, 저장하였다.

III. RESULT

1. XRD 분석

Fig. 1의 (a)는 Eu³⁺ 이온이 첨가된 NaSr(PO₃)₃ 형광체의 XRD 스펙트럼이다. 합성된 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 농도별 XRD 패턴과 P-1(2) 삼사정계 공간 그룹을 갖는 NaSr(PO₃)₃ 패턴과 잘 일치한다.^[12] 높은 Eu³⁺ 이온 농도(10 ~ 30 mol%)에서 15°와 21° 주위에 나타나는 피크는 Eu₂O₃의 불순물로 Eu³⁺ 이온 농도가 높아질수록 모체에 완전히 치환되지 않았다. Fig 1의 (b)는 XRD 스펙트럼 중 25.2° 주위만 확대하여 나타내었다. Eu³⁺의 농도가 증가할수록 피크가 높은 각도로 이동하였다. 형광체내 격자에서 이온 반경이 유사한 Eu³⁺ 이온(r = 1.25 Å, CN = 8)이 Sr²⁺ 이온(r = 1.26 Å, CN = 8)을 완전히 대체된 것이다. 이것은 Eu 이온이 형광체 결정 격자의 Sr 이온을 대체할 때 피크가 높은 각도를 이동하며 이것은 약간의 격자변형을 의미한다.^[13-14] Fig. 2의 (a)는 Eu²⁺ 이온이 첨가된 NaSr(PO₃)₃ 형광체의 XRD 스펙트럼이고 Fig 2의 (b)는 XRD 스펙트럼 중 25.2° 주위만 확대하여 나타내었다. Eu³⁺ 이온이

첨가된 NaSr(PO₃)₃ 형광체의 XRD 스펙트럼과 같은 결과가 보였다.

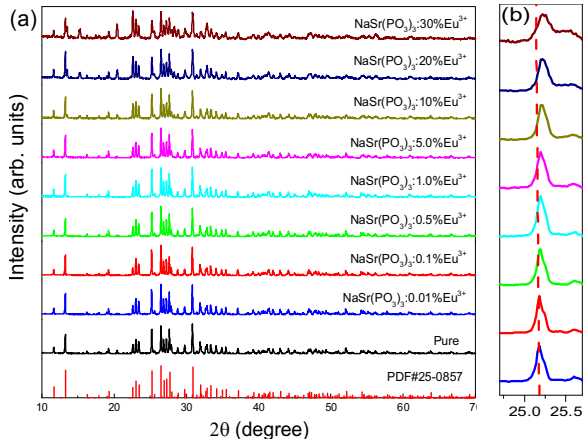


Fig. 1. The XRD patterns of NaSr(PO₃)₃:xEu³⁺. (x = 0.01% ~ 30%)

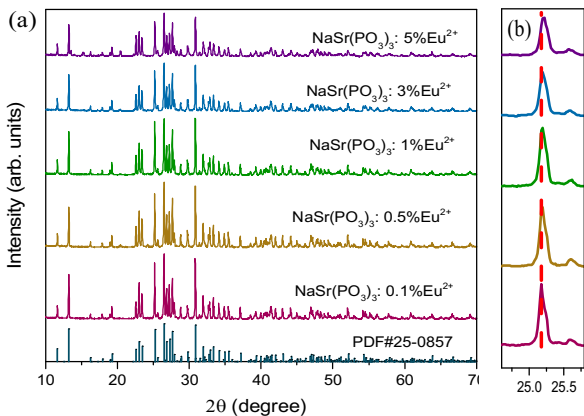


Fig. 2. The XRD patterns of NaSr(PO₃)₃:xEu²⁺. (x = 0.1% ~ 5%)

2. NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺의 형광 특성

Fig 3의 (a)는 613 nm 형광을 관찰하여 측정된 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 변화에 따른 여기 스펙트럼이다. Eu³⁺ 농도가 증가 할수록 210 ~ 270 nm에 PO₄ 엑시톤 전이에 의한 STE(Self trapped exciton) 밴드의 형광 강도가 증가하는 것을 확인 하였다. 또한 Eu³⁺의 주변을 둘러싸고 있는 O₂⁻이온 에서 Eu³⁺ 이온으로의 전하전달에 의한 전하 전달 밴드가 250 ~ 280 nm영역에서 넓게 관찰 되었다. 280 ~ 500 nm까지 관찰되는 날카로운 피크는 Eu³⁺의 4f - 4f 전이에 의한 것이다. Fig 3의 (b)

는 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 이온의 농도변화에 따른 형광 강도이다. Eu³⁺의 농도가 증가하면 STE 밴드 및 전하전달밴드 부분의 형광 강도는 증가하였으나 280 ~ 500 nm의 f - f 전이에 의한 피크의 강도는 30 mol%에서 감소하였다. 일반적으로 Eu³⁺가 첨가된 형광체는 이온의 농도가 증가하면 Eu³⁺ 이온 간의 거리가 가까워져 농도소광으로 인해 형광 강도가 감소하게 된다. Fig 4는 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 여기 스펙트럼에서 200 ~ 290 nm 부분을 Eu³⁺ 농도 5 mol%와 30 mol%만 나타내었다. Eu³⁺ 농도가 5 mol%의 형광은 210 ~ 270 nm 범위에 PO₄ 엑시톤 전이에 의한 STE 밴드의 형광이 강하게 나타나고 Eu³⁺ 농도가 30 mol%의 형광은 STE밴드 형광보다 Eu와 O₂⁻ 전하전달 밴드의 강도가 강하게 나타난다.

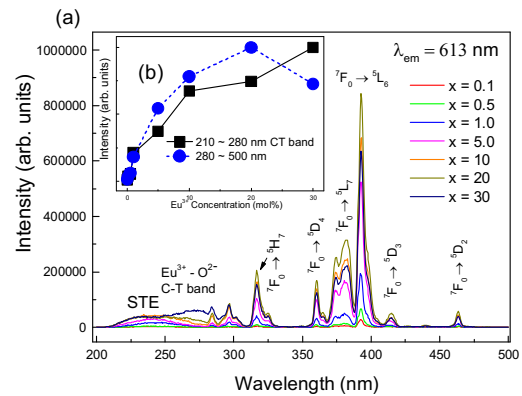


Fig. 3. (a) Excitation spectra of the NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺, (b) Excitation luminescence intensity of the NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺.

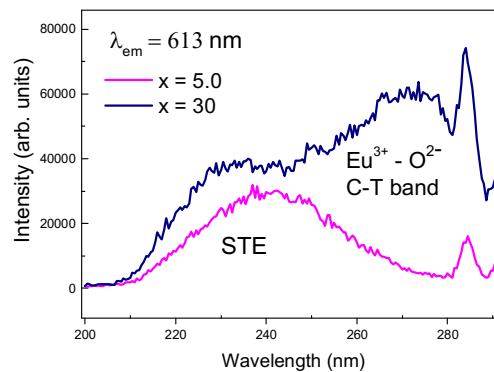


Fig. 4. Excitation luminescence spectra(200 ~ 290 nm) of the NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺.

Fig. 5는 Eu³⁺ 이온의 농도변화에 따른 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 방출 스펙트럼이다. 여기 파장은 393 nm 이고 550 nm부터 720 nm까지 측정하였다. Eu³⁺ 이온의 농도 별로 ⁵D₀ → ⁷F_J (J=1, 2, 3, 4) 전이에 의한 피크가 나타났다. Fig. 6의 (a)는 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 Eu³⁺ 농도 별 방출 스펙트럼의 ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이 피크에 대한 형광 강도 변화이다. 각 형광 강도의 최대 크기를 1로 규격화 하였다. 형광 강도는 지속적으로 증가 하였으나 30 mol%에서 감소하는 농도 소광을 보였다. Fig. 6의 (b)는 ⁵D₀ → ⁷F₂ / ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이의 형광 방출 강도의 비율을 나타내었다. ⁵D₀ → ⁷F₂ 유도 전기 쌍극자 전이의 강도는 Eu³⁺ 이온의 사이트 대칭에 민감하다. 형광 강도 비율이 Eu³⁺ 농도가 높아질수록 감소하여 나타났다. 이것으로 Eu³⁺ 주변 환경의 국부적 대칭성이 높아지는 것을 알 수 있다.

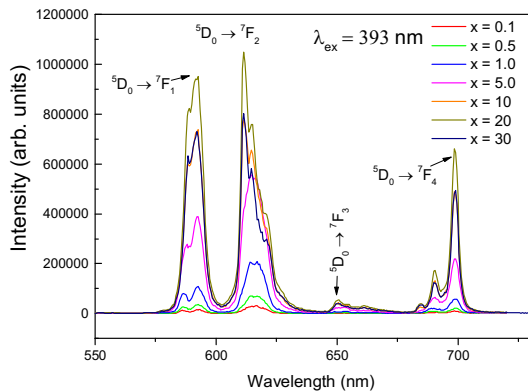


Fig. 5. Emission spectra of the NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ ($\lambda_{ex} = 393\text{nm}$).

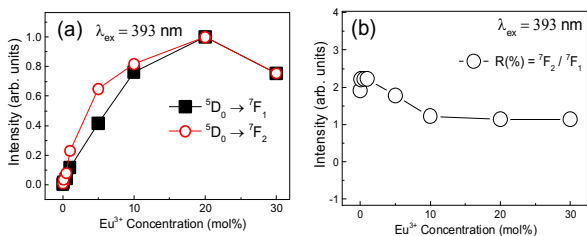


Fig. 6. Emission luminescence intensity of ⁵D₀ → ⁷F₂ and ⁵D₀ → ⁷F₁.

3. NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺의 수명시간

Fig. 7은 NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체를 266 nm로 여기 하여 관찰한 614 nm(Eu³⁺, ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이) 형광 감쇄곡선을 나타내었다. Fig 8에서 Eu³⁺ 이온의 농도변화에 따른 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이의 형광 수명시간 변화를 나타내었다. NaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ 형광체의 형광의 수명시간은 Eu³⁺ 이온의 농도가 0.01 mol%에서 2.75 ms로 나타났고 Eu³⁺ 이온의 농도가 증가 할수록 수명시간이 짧아지는 것을 관찰하였다. Eu³⁺ 이온의 농도가 높아지면 이온 간의 거리가 좁아져 빠른 에너지 전달로 형광의 수명시간이 짧아진다.

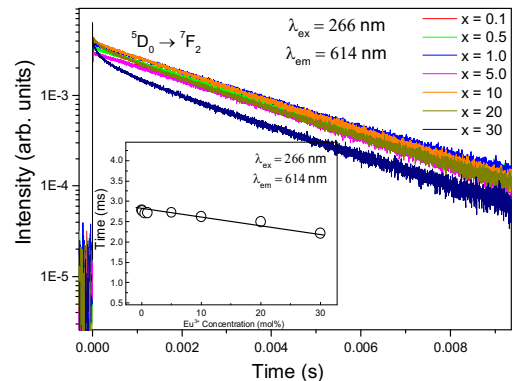


Fig. 7. (a)Decay curve of theNaSr(PO₃)₃:Eu³⁺ ($\lambda_{ex} = 266\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 614$), (b)Life time of the ⁵D₀ → ⁷F₂.

4. NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺의 형광 특성

Fig. 8의 (a)는 상온에서 NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺ 형광체를 Eu²⁺ 농도 별 355 nm 레이저로 여기 시킨 방출 스펙트럼을 나타내었다. 380 ~ 510 nm에서 Eu²⁺의 4f⁷-4f⁶5d¹ 전이에 의한 넓은 흡수 밴드를 관찰 하였다. Fig. 8의 (b)에 나타낸 바와 같이, 형광 강도는 Eu²⁺ 농도가 증가함에 따라 증가하고, 3 mol%에서 최대 강도를 보였다. 그러나, Eu²⁺ 농도가 3 mol% 보다 높으면, 형광체내 동일한 활성제 Eu²⁺ 이온 사이의 비 방사 에너지 전이에 의한 농도 소광으로 인해 형광 강도가 급격히 감소한다. 일반적으로 비 방사성 전이는 복사 재흡수, 교환 작용 또는 전기 다극 상호 작용으로 설명 할 수 있다. Blasse는 형광체 내 Eu²⁺ 이온 사이의 임계 거리 (Rc)가 다음 방정식(1)에 의해 계산될 수 있다고 설명했다.^[15]

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서 x_c 는 임계 농도, V 는 단위당 셀의 부피, N 는 단위 셀 당 Eu^{2+} 이온 수를 나타낸다. 여기서, $N = 1.5$, $X_c = 0.03$ 및 $V = 365.19 \text{ \AA}^3$. 따라서, Eu^{2+} 이온 사이의 임계 거리 (R_c)는 24.93 \AA 으로 계산된다. 일반적으로 교환 상호 작용은 금지된 전이에서 일반적으로 발생한다. 즉, $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 Eu^{2+} 이온 사이의 비방사성 전이가 전기 다극-다극 상호 작용에 의해 감소된다. 다음 방정식(2)에 의해 Eu^{2+} 사이의 상호작용을 계산할 수 있다.^[16]

$$\frac{1}{x} = \frac{k}{1 + \beta(x)^{\theta/3}} \quad (2)$$

여기서 I 는 방출 강도를 나타내고, x 는 활성제의 농도를 나타내며, k 및 β 는 동일한 측정 조건 하에서 각 유형의 상호 작용에 대한 상수이다. θ 의 값은 다극-다극 상호 작용의 함수이며, 여기서 $\theta = 6, 8, 10$ 은 각각 전기 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-사중극자, 사중극자-사중극자 상호 작용을 나타내고, $\theta = 3$ 은 가장 가까운 Eu^{2+} 이온 사이의 에너지 전달을 나타낸다. $\log(1/x)$ 와 $\log x$ 의 관계는 Fig. 8의 (c)에 나타내고 피팅된 선의 기울기는 -0.8833 이다. 따라서, θ 의 값은 2.41 로 계산되고 대략적으로 3과 같아지며, 이는 Eu^{2+} 이온 사이의 지배적인 농도 소광 메커니즘이 가장 가까운 Eu^{2+} 이온 사이의 에너지 전달을 통해 일어남을 의미한다.

IV. DISCUSSION

본 연구에서는 고상법을 이용하여 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하고 탄소열환원법을 통하여 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 완성하였다. 두 형광체 모두 X선 회절 측정을 통하여 결정상을 확인하였으며 Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 형광체내 격자에서 Eu^{3+} 이온이 Sr^{2+} 이온을 완전히 대체되었다.

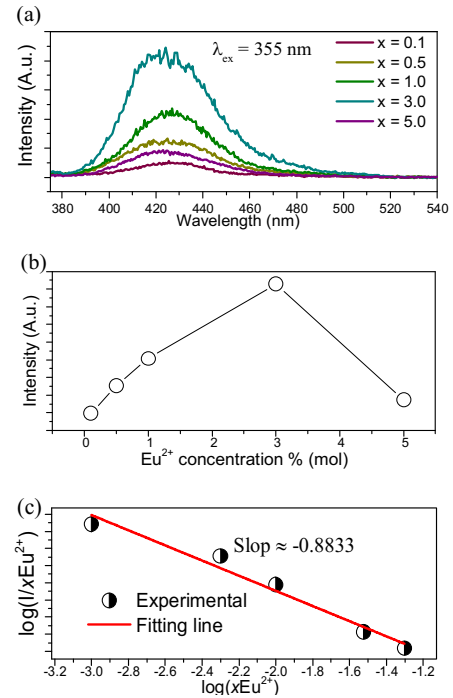


Fig. 8. (a) PL spectra of $\text{NaSr}(1-x)(\text{PO}_3)_3:xEu^{2+}$ ($x = 0.1\% - 5\%$) under the excitation of 355 nm (b) The corresponding PL intensities as a function of Eu^{2+} contents. (c) Concentration dependence of $\lg(I/x\text{Eu}^{2+})$ on $\lg(x\text{Eu}^{2+})$ for $\text{NaSr}(1-x)(\text{PO}_3)_3:xEu^{2+}$ ($x = 0.1\% - 5\%$) phosphor.

연구 결과를 통하여 단일 희토류 이온이 첨가된 형광체를 합성하고 후처리를 통해 색 영역이 다른 두가지 형광체를 합성하였다. 여기 및 방출 스펙트럼 모두 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 Eu^{3+} 농도가 증가할수록 형광 강도가 증가하였으나 30 mol%에서 감소하였다. 첨가된 이온의 농도가 증가하면 Eu^{3+} 이온 간의 거리가 가까워져 농도소광으로 인해 형광 강도가 감소하게 된 것이다. 또한 Eu^{3+} 저 농도에서 형광체 모체에 흡수되는 에너지가 높아 STE밴드 형광이 강하게 나타나고 농도가 높아질수록 O_2^- 이온에서 Eu^{3+} 이온으로의 전하전달에 의한 전하 전달 밴드가 강하게 나타났다. 방출스펙트럼에서 확인한 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 전이의 형광 방출 강도의 비율을 통해 Eu^{3+} 농도가 높아질수록 비율이 낮아져 Eu^{3+} 주변 환경의 국부적 대칭성이 높아지는 것을 확인하였다. $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 수명시간은 Eu^{3+} 이온의 농도가 높아질수록 이온간 거리가 좁아져 빠른 에너지 전달로 형광수명이 짧아졌다. 상온에서

측정한 NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺ 농도별 방출스펙트럼에서 4f⁷-4f⁶5d¹ 전이에 의한 넓은 흡수 밴드를 관찰하였고 NaSr(PO₃)₃:Eu²⁺ 형광체의 Eu²⁺ 이온 농도 증가에 따른 농도소광의 메커니즘은 Eu²⁺ 이온 사이의 임계 거리에 따른 Eu²⁺ 사이 상호작용 함수를 피팅하여 가장 가까운 Eu²⁺ 사이의 에너지 전달에 의해 형광이 감소함을 의미한다.

V. CONCLUSION

형광체로 뛰어난 특성을 가진 폴리 인산염 모체에서 PO₄³⁻ 사면체가 가지는 효율적인 흡수와 이온 반경이 유사한 Sr과 Eu 치환에 적합한 형광체를 찾아 합성하고 농도에 따른 형광 강도 및 형광 특성을 알 수 있었다. 또한 Eu³⁺ 농도에 따른 형광체내 Eu³⁺ 주변 환경의 국부적 대칭성과 Eu²⁺ 이온간 거리에 따른 에너지전달 및 농도소광 메커니즘 연구를 통하여 형광체 내에 첨가되는 희토류 이온의 형광 특성 응용에 적합하고 효율성이 높은 형광체 개발에 좋은 모체 결정으로 사용 될 것으로 기대된다. 또한 단일 희토류 이온이 첨가된 형광체를 합성하고 후처리를 통해 형광 영역이 적색에서 청색으로 조정 가능하다는 것을 보여 주었다. 이러한 응용을 통하여 새로운 형광체의 합성과 형광체내의 에너지 전달과 상호작용 연구를 통해 X선 검출기, 디스플레이, 조명 등 많은 응용분야에 사용될 수 있을 것이다.

Reference

[1] Y. Wang, D. Wang, "Photoluminescence properties of La(PO₃)₃:Tb³⁺ under VUV excitation," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 12, pp. 3450-3455, 2007.

[2] Y. Zhou, S. P. Feofilov, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, R. S. Meltzer, "Energy transfer to Gd³⁺ from the self-trapped exciton in ScPO₄:Gd³⁺ Dynamics and application to quantum cutting," *Physical Review B*, Vol. 77, No. 7, pp. 159903, 2008.

[3] G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fontana, F. Rossi, G. Saunders, "Low-energy magnetic excitations in the Pr metaphosphate glass,"

Europhysics Letters, Vol. 40, No. 4, pp. 435-440, 1997.

[4] R. Schmechel, M. Kennedy, H. V. Seggern, "Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ in different host materials," *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, pp. 1679-1686, 2001.

[5] H. J. Seo, B. K. Moon, B. J. Kim, J. B. Kim, T. Tsuboi, "Optical properties of europium ions in SrB₂O₄ crystal," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 11, No. 39, pp. 7635-7640, 1999.

[6] J. Y. Je, "Fluorescence Characteristics of Gd₂O₂S:Tb³⁺ Intensifying Screen According to Increase of Tube Voltage," *Journal of the Korean Society of Radiology*, Vol. 8, No. 5, pp. 260-264, 2014.

[7] X. Zhang, W. Zheng, H. Zhang, C. Chen, H. J. Seo, "Luminescence of Eu²⁺ and Eu²⁺-Mn²⁺ in sodium scandium diphosphate NaScP₂O₇ crystal," *Journal of Rare Earths*, Vol. 35, No. 5, pp. 453-459, 2017.

[8] H. J. Seo, C. W. Park, "Property of Optical Spectroscopy on the Lanthanum Tungstate doped Eu³⁺ Ion," *Journal of the Korean Society of Radiology*, Vol. 9, No. 1, pp. 39-45, 2015.

[9] S. G. Jin, "A Study on the Luminescence Properties of LiGd₉(SiO₄)₆O₂:Ce³⁺," *Journal of the Korean Society of Radiology*, Vol. 9, No. 3, pp. 169-175, 2015.

[10] H. K. Yang, H. M. Noh, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. S. Yi, "Luminescence investigations of Sr₃SiO₅:Eu²⁺ orange-yellow phosphor for UV-based white LED" *Ceramics International*, Vol. 40, No. 8, pp. 12503-12508, 2014.

[11] O. A. Graeve, R. Kanakala, A. Madadi, B. C. Williams, K. C. Glass, "Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions" *Biomaterials*, Vol. 31, No. 15, pp. 4259-4267, 2010.

[12] I. Abrahams, G. E. Hawkes, A. Ahmed, T. Di Cristina, D. Z. Demetriou, G. I. Ivanova, "Structures of the chain metaphosphates NaM(PO₃)₃ (M=Ca or Sr)," *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol. 46, No. 4, pp. 316-322, 2008.

[13] S. Zhang, Y. NaKai, T. Tsuboi, Y. Huang, H. J.

- Seo, "Luminescence and Microstructural Features of Eu-Activated LiBaPO₄ Phosphor" *Chemistry of Materials*, Vol. 23, No. 5, pp. 1216-1224, 2011.
- [14] X. Liu, W. Xie, Y. Lu, J. Feng, X. Tang, J. Lin, Y. Dai, Y. Xie, L. Yan, "Multichannel Luminescence Properties of Mixed-Valent Eu²⁺/Eu³⁺ Coactivated SrAl₃BO₇ Nanocrystalline Phosphors for Near-UV LEDs" *Vol. 56, No. 22*, pp. 13829-13841, 2017.
- [15] R. J. Xie, N. Hirosaki, "Eu²⁺-doped Ca- α - SiAlON : A yellow phosphor for white light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 26, pp. 5405-5406, 2004.
- [16] M. P. Saradhi, U. V. Varadaraju, " Photoluminescence Studies on Eu²⁺-Activated Li₂SrSiO₄-a Potential Orange-yellow Phosphor for Solid-state Lighting" *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 22, pp. 5267-5272, 2006.

Europium이 첨가된 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3$ 형광체의 형광특성

윤창용,¹ 박철우^{2,*}

¹동남권원자력의학원 핵의학과

²동의과학대학교 방사선과

요 약

폴리 인산염 모체에 이온 반경이 유사한 Sr과 Eu 치환에 적합한 형광체를 찾아 단일 희토류 이온이 첨가된 형광체를 합성하고 후처리를 통해 형광 영역이 변화를 연구하였다. 고상법을 이용하여 Eu 이온이 첨가된 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3$ 형광체를 합성하고 탄소열환원법을 통하여 $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 완성하였다. 두 형광체 모두 X선 회절 측정을 통하여 결정상을 확인하였다. $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 여기 및 방출 스펙트럼 모두 Eu^{3+} 농도가 증가할수록 형광 강도가 증가하였고 농도소광을 확인하였다. 방출스펙트럼에서 Eu^{3+} 농도가 높아질수록 Eu^{3+} 주변 환경의 국부적 대칭성이 높아지는 것 알 수 있었다. $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ 농도별 방출스펙트럼에서 Eu^{2+} 이온 농도 증가에 따른 Eu^{2+} 이온 사이의 임계 거리가 가장 가까운 Eu^{2+} 사이의 에너지 전달에 의해 형광이 감소하는 농도소광의 메커니즘을 확인하였다. 단일 희토류 이온이 첨가된 형광체의 후처리를 통해 형광 영역 변화가 가능하며 형광체 내 Eu^{3+} 주변 환경의 국부적 대칭성과 Eu^{2+} 이온간 거리에 따른 에너지 전달 및 농도소광 메커니즘 연구를 통하여 형광 특성 응용에 적합하고 효율성이 높은 형광체 개발에 좋은 모체 결정으로 사용 될 것으로 기대된다.

중심단어: 형광, X선 회절측정, $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3$, Europium.

연구자 정보 이력

	성명	소속	직위
(제1저자)	윤창용	동남권 원자력의학원 핵의학과	방사선사
(교신저자)	박철우	동의과학대학교 방사선과	교수